Über die Einwirkung von schwefliger Säure und Kupferpulver auf Nitrodiazobenzole und Azodiazobenzol resp. Toluol.

Über die Bildung von Binitrokresolen bei der Nitration des Reintoluols.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT

VON

Johannes Kunze

aus Grimma in Sachsen.

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

FREIBURG i. B.
UNIVERSITÄTSBUCHDRUCKEREI H. M. POPPEN & SOHN.
1899.

Meinem verehrten Chef

Herrn Fabrikbesitzer A. Wülfing, Barmen

ergebenst gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im organisch-chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Nietzki in Basel. Es ist mir eine angenehme Pflicht auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Nietzki für die wohlwollende Förderung meinen besten Dank abzustatten.

Theoretischer Teil.

Die ebenso einfache als glatt verlaufende Sandmeyer'sche Reaction-Zersetzung der aromatischen Diazoverbindungen mittels der Kupfersalze unter Bildung von Benzolderivaten der Säureradicale der Kupfersalze, — die zuerst an den Halogenderivaten ausgearbeitet worden war, ist seit ihrer Entdeckung durch Anwendung der verschiedensten Kupfersalze in mannigfaltiger Weise erweitert worden.

In den Jahren 1890 und 1892 (Berliner Berichte XXIII 1218 und XXV pag. 1086) gelangte Gattermann dazu, durch Einführung von Kupferpulver und Anwendung eines Alcalisalzes auch solche Säureradicale dem Phenylreste einzuverleiben, deren Kupfersalze bislang noch nicht dargestellt werden konnten. Am Schlusse seiner Veröffentlichungen stellte er Untersuchungen über den Ersatz der Diazo-Gruppe durch die SO_3H-Gruppe mittelst schwefliger Säure in wässriger Lösung in Aussicht. Das D. R. P. 95830 vom Jahre 1897 der Farbenfabriken Elberfeld vorm. Beyer u. Co. hatte dann infolge der erwähnten Versuche die Darstellung von Sulfinsäuren durch Zersetzung der aromatischen Diazoverbindungen in Gegenwart von einer überschüssigen Menge schwefliger Säure durch Kupferpulver zum Gegenstand — eine technisch sehr richtige Reaction — wenn man bedenkt, dass sich die Sulfinsäuren leicht zu Sulfonsäuren oxydieren lassen.

In diesem Jahre (Berliner Berichte XXXII pag. 1136) beschrieb dann Gattermann eine Reihe von, durch ihn dargestellter Sulfinsäuren. Bereits früher hatte Nietzki

im Kreise der Baseler naturforschenden Gesellschaft von der allerdings nicht fertig ausgearbeiteten Sulfinsäure-Synthese seines inzwischen verstorbenen Assistenten Schröter Mitteilung gemacht. Auch ich hatte mich mit dem Studium der gleichzeitigen Einwirkung von Kupferpulver und wässriger schwefliger Säure auf Diazolösungen bei Gegenwart freier Mineralsäure beschäftigt und habe mir die Aufgabe gestellt, die Einwirkung dieser beiden Agentien auf die drei Nitrodiazobenzole und Azodiazobenzol resp. Toluol zu beobachten.

Es war a priori zu erwarten, dass bei dieser Reaction ausser den eigentlichen Sulfinsäuren noch andere Verbindungen entstehen würden, die dem lediglich reducierenden Einflusse der schwefligen Säure ihre Entstehung verdanken, — also Hydrazinkörper und Hydrazide, — und dass das feine Kupferpulver eine dem Alkohol ähnliche Wirkung auf die Diazogruppe ausüben würde.

Eine analoge Beobachtung liegt dem D.R.P. 78225 des Dr. Lange zu Grunde, welches die Darstellung von Azonaphtalinen resp. Azonaphtalinsulfonsäuren durch Behandlung der Diazonaphtaline resp. Diazonaphtalinsulfonsäuren mit schwefliger Säure resp. Sulfiten beschreibt und folgende Gleichungen für diese Prozesse anführt:

a) $C_{10}H_7 \cdot N{=}NCl + K_2SO_3 = C_{10}H_7N{=}N \cdot SO_3K + KCl.$

b) $C_{10}H_7N{=}N \cdot SO_3K + C_{10}H_7N{=}NCl + H_2O =$

$$= \begin{matrix} C_{10}H_7 - N \\ \| \\ C_{10}H_7 - N \end{matrix} + KHSO_4 + HCl.$$

Aehnliche Beobachtungen liegen auch in den Arbeiten von Hantzsch über die Diazokörper vor.

Es hat sich bei meinen Versuchen herausgestellt, dass bei gleichzeitiger Einwirkung von überschüssiger schwefliger Säure und Kupfer in wässriger, saurer Lösung auf Nitrodiazobenzole und Azodiazobenzol resp. Toluol entstehen: Sulfinsäuren, Hydrazine, Sulfohydrazide und einfaches Nitrobenzol resp. Toluol.

Am kompliziertesten liegen die Verhältnisse beim ortho und para Nitrodiazobenzol, einfacher beim meta Nitrodiazobenzol und bei den Azodiazoverbindungen.

Einige der hierbei entstehenden Körper wurden einem weiteren Studium unterworfen.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von schwefliger Säure und Kupfer auf Ortho-Nitrodiazobenzol.

14 gr. Ortho-Nitranilin, versetzt mit 35 gr. Schwefelsäure 66° Bé. und 140 gr. Wasser, wurden bei + 3°C mit einer Lösung von ca 7 gr. Nitrit in 70 gr. Wasser diazotiert, und die filtrierte Diazolösung langsam unter gutem Umrühren mittelst einer Rabe'schen Turbine einlaufen lassen in 200 gr. Wasser, das mit schwefliger Säure bei möglichst niedriger Temperatur vollkommen gesättigt war und in dem soviel Kupferpulver suspendiert war, als durch Fällen von 250 gr. krystallisiertem Kupfervitriol mit einer zur völligen Fällung unzureichenden Menge Zinkstaubes ausfiel.

Das Ganze stand in einer Kältemischung, und ausserdem wurde noch ein Strom von schwefliger Säure durch die Flüssigkeit geleitet. Nach beendeter Stickstoffentwicklung ätherte ich Flüssigkeit und Kupferpulver aus, wusch den Aetherextract mit wenig Wasser und schüttelte ihn mit starker Sodalösung, um die entstandene Sulfinsäure zu binden. Aus der alcalischen Lösung wurde sie durch überschüssige reine Salzsäure als gelber, krystallinischer Niederschlag gefällt. Die rohe Säure, nochmals in Soda gelöst und partiell sauer gefällt, war dann rein und stellt eine nadelförmig krystallisierende, gelblich weisse Substanz dar, die sich in Aether leicht, in Alkohol ausserordentlich leicht löst und von Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen wird.

In Wasser ist die neue Säure nicht unlöslich, sodass beim Eindampfen neue Mengen derselben ausfallen. Die Ausbeute betrug 7 gr. aus obiger Menge Ortho-Nitranilin.

Die reinste Säure erhält man durch Zerlegen des Barytsalzes mit Salzsäure.

Der Schmelzpunkt liegt bei 109° C. Die im Exsiccator getrocknete Substanz wurde analysiert

0,2117 gr. gaben:
0,3019 gr. Kohlensäure und
0,0604 gr. Wasser.
0,2969 gr. gaben:
20,6 ccm Stickstoff bei
24° C und 742 mm Druck.
0,2213 gr. gaben:
0,2737 $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6 H_5 NSO_4$	
C = 38,50	38,77
H = 2,67	3,13
N = 7,49	7,69
S = 17,11	17,02
O = 34,23	
1000,00	

Die Substanz verbrennt ausserordentlich leicht. Unter den Salzen ist besonders das Silbersalz durch seine Unlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Ortho-Nitrobenzolsulfinsäure und salpetrige Säure.

Die neue Säure musste als Sulfinsäure sich nach Koenigs (Berliner Berichte XI. pag. 616) direct mit salpetriger Säure vereinigen

$$2\ C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\SO_2H\end{matrix} + HOON = \left[C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\SO_2\end{matrix}\right]_2 N(OH) + H_2O.$$

Es wurden 2 gr. Sulfinsäure in Soda gelöst, mit der nötigen Menge Nitrit versetzt und nach eintägigem Stehen vorsichtig in reine Salzsäuren einlaufen lassen. Es schieden sich weisse Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisiert, bei 77—78 °C schmolzen.

Die Substanz ist wenig beständig. Sie wurde analysiert und die Resultate stimmten auf die obige Formel

0,1940 gr. Substanz gaben:
0,2526 gr. Kohlensäure und
0,0441 gr. Wasser.
0,2265 gr. Substanz gaben:
22,0 ccm Stickstoff bei
21 °C und 745 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{12}H_9N_3S_2O_9$		
% C = 35,73	. . . . .	35,55
H = 2,23	. . . . .	2,53
N = 10,42	. . . . .	10,81
S = 15,89		
O = 35,73		
100,00		

Ortho-Nitrobenzolnitrophenylsulfazid.

Der oben erwähnte Aetherauszug, der durch Soda von der Sulfinsäure befreit worden war, wurde mit Wasser gewaschen und sodann der Aether verdunsten lassen. Es hinterblieb eine braungelbe, von einem Oele durchsetzte, krystallinische Masse, die nach mehrfachem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 147 °C zeigte und beim Kochen mit Alcali Nitrobenzol abspaltete und sich als das von Limpricht (Berl. Berichte XX 1328 pag.) entdeckte Ortho-Nitrobenzolnitrophenylsulfazid

$$SO_2 \begin{cases} C_6H_4 \cdot NO_2 \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{cases}$$

erwies.

Dieser Forscher erhielt es aus Nitranilin, salpetriger und schwefliger Säure in alkoholischer Lösung.

Eine Schwefelbestimmung bestätigte die Thatsache

0,1590 gr. Substanz geben . . . . . 0,1202 $BeSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{10}N_4SO_6$	
S = 9,82	10,14

Ortho-Nitrophenylhydrazinsulfitkalium.

Die nach dem Ausaethern verbleibende, grüne, wässerige Lösung, die durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entkupfert worden war, erhielt eine bräunliche Färbung und schied nach dem Einengen beim Stehen im Eisschranke schön gelbe, feine Nadeln aus, die Natrium enthielten. Sie zeigten alle Eigenschaften eines Hydrazinderivates.

Durch die Analyse wurden Zahlen erhalten, die die Formel des Satzes

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ <\\ NH\end{matrix} \cdot NH \cdot SO_3Na$$

Ortho-Nitrophenylhydrazinsulfit-Natrium als richtig bewiesen.

0,1222 gr. Substanz gaben:
0,0365 gr. Na_2SO_4
0,3736 gr. Substanz gaben:
0,3425 $BaSO_4$
0,1292 gr. Substanz gaben:
18,5 ccm bei 18° C und 750 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_6H_6N_3SO_5Na$		
C = 28,00		
H = 2,35		
N = 16,47	. . . . .	16,12
S = 12,55	. . . . .	12,53
Na = 9,01	. . . . .	8,85
O = 31,62		
100,00		

Ortho-Nitrodiazobenzolimid.

Das obige Natriumsalz wurde in verdünnter, überschüssiger Salzsäure gelöst und mit einer Normalnitritlösung im Ueberschuss versetzt. Aus der zuerst klaren Lösung schieden sich nach einigen Minuten braungelbe Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sich als das von Nölting, Grandmougin und Michele (Berliner Ber. XXV pag. 3328 u. XXVI pag. 90) aus Nitrodiazobenzolperbromid mit Ammoniak dargestellte ortho-Nitrodiazobenzolimid darstellten. Der Schmelzpunkt lag bei 51° C., wie bei Nölting.

Analysen bestätigten den Verlauf der bislang noch nicht veröffentlichten Reactionsgleichung.

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na$$
$$+ NOOH =$$
$$= NO_2C_6H_4 \cdot N{<}\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} + H_2O$$
$$+ Na\,HSO_4$$

0,1348 gr. Substanz gaben:
40,4 ccm. Stickstoff bei
19,0° C und 740 Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4N_4O_2$	
C = 43,09	
H = 2,44	
N = 34,14	33,99.

Nitrobenzol konnte in dem Aetherauszug in deutlicher Weise nachgewiesen werden.

Meta-Nitrodiazobenzol,

Kupferpulver und schweflige Säure.

14 gr. meta Nitranilin, mit 35 gr. Schwefelsäure 66° Bé und 140 gr. Wasser versetzt, wurden mit 7 gr. Nitrit in 70 gr. Wasser bei niederer Temperatur diazotiert und mit wässeriger, schwefliger Säure und Kupferpulver so behandelt, wie es bei der Ortho-Verbindung angegeben ist. Der Aetherauszug gab merkwürdigerweise an Sodalösung nur Spuren ab und ebensowenig enthielt die wässerige Lösung einheitliche Körper in bemerkenswerter Menge. Das Hauptproduct war eine mit Oel vermischte krystallinische Masse. Als ich sie mit Alkohol aufnahm und sie aus diesem Mittel wiederholt krystallisieren liess, erhielt ich zuletzt schöne, weissgelbliche Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 158° C lag. Beim Erhitzen mit Natronlauge spalteten sie Nitrobenzol ab, und beim Kochen mit Barythydrat bildete sich ein gut krystallisirendes Salz der meta Nitrobenzolsulfinsäure — alles die Eigenschaften des, von Limbricht beschriebenen meta Nitrobenzolnitrophenylsulfazids. Seine Reinheit wurde durch eine Schwefelbestimmung festgestellt.

0,2003 gr. Substanz gaben:
0,1459 $BaSO_4$.

Berechnet für:

$$C_{12}H_{10}N_4SO_6 = SO_2 < \begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_4NO_2 \end{matrix}.$$

	Gefunden:
S = 9,82	10,00

Durch gelinde Oxydationsmittel gelangt man zu einem dicken, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, mit Leichtigkeit sich lösenden Oele, dessen Schwefelgehalt niedriger als obige Zahl ist.

Meta Nitrobenzolamidophenylsulfazid.

Während die saure Reduction des Nitrobenzolnitrophenylsulfazids zu meta Phenylendiamin und ähnlichen Körpern führt und eine Schwefelwasserstoff-Entwicklung verursacht, gelingt es unter gewissen Bedingungen eine glatt verlaufende partielle Reduction einzuleiten.

Ich verfuhr wie folgt:

10 gr. des Sulfazids wurden in 80 gr. ammoniakalischem Alkohol gelöst und in die Lösung bei ca. 40 ° C Schwefelwasserstoff eingeleitet, so lange bis sich kein Schwefel mehr abschied. Nach dem Erkalten wurde filtriert und der unlösliche Anteil nochmals mit Alkohol übergossen und nochmals filtriert. Beim Verdunsten des Alkohols blieben gelbliche Krystalle zurück, die nach dem Umlösen aus verdünnten Alkohol bei 169 ° C schmolzen und das meta Nitrobenzolamidophenylsulfazid darstellten.

$$SO_2 \begin{< C_6H_4 \cdot NH_2 \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_4NO_2 .$$

Sie lösen sich schwer in Alkohol. Durch Barytwasser wird Nitrobenzol abgespalten, wodurch sich der Ort der Nitrogruppe bestimmt.

Als Aminokörper lässt sich der neue Körper in saurer Lösung diazotieren, und seine Diazoverbindung kuppelt mit Phenolen und Aminen. Es entsteht z. B. aus der Diazoverbindung mit Naphtionat in alkalischer Lösung ein Seide und Wolle schön rot färbender Azofarbstoff.

$$SO_2 \begin{< C_6H_4N=N-C_{10}H_5 \begin{< NH_2 \\ SO_3Na \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_4NO_2$$

Durch Analysen überzeugte ich mich von der Reinheit des Nitrobenzolamidophenylsulfazids:

0,1652 gr. gaben:
0,2825 gr. Kohlensäure und
23,8 ccm. Stickstoff bei
22° C und 749 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{12} H_{12} N_4 SO_4$		
C =	46,74	46,63
H =	3,92	4,33
N =	18,20	17,10
S =	10,38	
O =	20,76	
	100,00	

Nitrobenzol

wurde in grösseren Mengen in der von Nitrobenzolnitrophenylsulfazid herrührenden alkoholischen Mutterlauge nachgewiesen. Die noch verbleibenden Oele enthielten, aller Wahrscheinlichkeit nach, das von Janovsky beschriebene (Monatshefte 7 pag. 131 und Berlin. Berichte XVIII 1134) meta Dinitroazobenzol, ebenfalls ein erst nach längerer Zeit erstarrendes Oel; jedoch war die Menge zu gering und die Reinigung dieses Körpers zu schwierig, um mit Sicherheit ein analysenreines Präparat erhalten zu können.

Einwirkung von Kupfer und schwefliger Säure auf para Nitrodiazobenzol.

Die Verhältnisse liegen bei der Para-Verbindung wie bei der Ortho-Verbindung. Führt man den Versuch, Kupferpulver und schweflige Säure auf para Nitrodiazobenzol einwirken zu lassen, mit denselben Mengen und unter denselben Bedingungen aus, wie bei der ortho- und meta Verbindung angegeben wurde, so bildet sich zunächst die bei 125 °C schmelzende von Limpricht (Berl. Berichte XX pag. 1328) beschriebene para Nitrobenzolsulfinsäure.

$$C_6 \cdot H_4 \begin{matrix} NO_2 \\ SO_2 H \end{matrix}$$

Daneben bildet sich eine minimale Menge para Nitrobenzolnitrophenylsulfazid und Nitrobenzol. Wird die entkupferte wässrige Lösung eingeengt und sodann mit Nitritlösung vorsichtig im Ueberschusse versetzt, so wirkt diese auf das para Nitrophenylhydrazinsulfitnatrium und es entsteht nach der Reactionsgleichung:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na + NaOON = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} + NaHSO_4 + H_2O.$$

das para Nitrodiazobenzolimid vom Schmelzpunkt 71° C., das von Nölting (siehe oben) aus para Nitrodiazobenzolperbromid und Ammoniak dargestellt worden ist.

Para Nitrobenzolsulfonsäure.

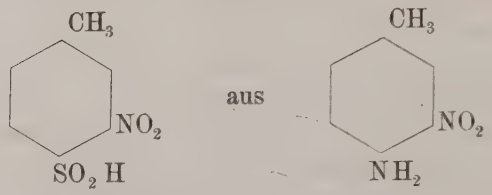
Die leichte Oxydationsfähigkeit der Sulfinsäure zu der Sulfinsäure tritt besonders bei der eben erwähnten para Nitrobenzolsulfinsäure hervor. Das vom Kupferpulver abfiltrierte Reactionsgemisch von der Einwirkung des Kupfers und der schwefligen Säure auf para Nitroazobenzol liess ich einige Zeit lang — 5 Tage — an der Luft stehen. Es fiel ein weisser Niederschlag aus, der keine Sulfinsäure mehr war, sondern als eine Sulfonsäure erkannt wurde. Diese wurde durch das Natriumsalz gereinigt und durch Umlösen analysenrein gemacht.

0,1735 gr. Substanz gaben:
11,0 ccm. Stickstoff bei 16° C und
750 mm. Druck.
0,1595 gr. Substanz gaben
0,2094 gr. Kohlensäure und
0,0047 gr. Wasser.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_6H_5NSO_5$		
C =	35,47	35,74
H =	2,47	3,25
N =	6,90	7,15
S =	15,76	
O =	39,40	
	100,00	

Durch Reduction wurde nur Sulfanilsäure gewonnen, während die Sulfinsäure das entsprechende Mercaptan geliefert haben würde.

Ortho Nitro para Toluolsulfinsäure.



Das Ausgangsmaterial, das ortho Nitro para Toluidin, (CH_3 in 1) wurde in fast quantitativer Ausbeute und im Zustand grösster Reinheit durch Nitrieren des Acetparatoluidins und Verseifung desselben gewonnen. Zum Nitrieren wurde Salpetersäure 46° Bé verwendet.

10 gr. ortho Nitro para Toluidin mit 20 gr. Schwefelsäure und 100 gr. Wasser bei niederer Temperatur vermischt diazotierte ich mit der nötigen Menge Nitrit ca. 4,5 gr. und unterwarf die filtrirte Lösung der Sulfinsäurereaction unter den bereits mehrfach angeführten Bedingungen. Die rohe Sulfinsäure wurde in das Barytsalz übergeführt und aus diesem die freie Säure rein dargestellt. Sie bildet weisse Blättchen, die sich aus heissem Wasser beim Erkalten ausscheiden, und auch in kaltem Wasser nicht unlöslich sind. Die neue Säure löst sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, besonders leicht in Alkohol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 102—103° C. Die Analyse bestätigte die Formel:

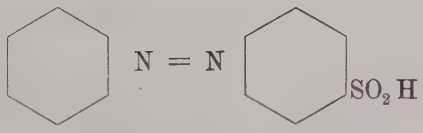
$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ NO_2 & (3) \\ SO_2H & (4) \end{cases}$$

0,1570 gr. Substanz gaben:
0,1745 gr. Ba SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7 H_2 NSO_4$	
S = 14,89	15,27

Nebenbei entsteht ein Sulfazid, dessen Reindarstellung wegen der geringen Menge nicht gelang. Das Vorhandensein von meta Nitrobentoluol in geringen Mengen in der ätherischen Mutterlauge konnte constatirt werden.

Para Azobenzolsulfinsäure



aus para Amidoazobenzol.

13 gr. schwefelsaures Amidoazobenzol wurden mit 20 gr. Schwefelsäure 66° C und 130 gr. Wasser verrührt und mit der nötigen Menge Nitritlösung bei niederer Temperatur diazotiert. Die filtrierte Diazolösung lief in dünnem Strahle unter Umrühren mittelst der Turbine in 200 gr. Wasser und 60 gr. Kupferpulver, mit schwefliger Säure übersättigt. Das Ganze wurde durch eine Kältemischung gekühlt und ein Strom von schwefliger Säure durch die Flüssigkeit geleitet. Das ganze Reactionsgemisch wurde nach beendeter Stickstoffentwicklung mit Aether extrahirt und diesem durch starke Sodalösung die Sulfinsäure entzogen. Durch Salzsäure fiel die freie

Säure als ein rotbraunes Pulver aus, das sich mit roter Farbe in Alkalien löste. Der einzige Weg der Reindarstellung führt wieder über das in Blättchen aus heissem Wasser krystallisierende Barytsalz. Durch Säure in Freiheit gesetzt, bildet die neue Sulfinsäure schön weisse Blättchen, die sich leicht röten. Alkohol, Aether, Aceton lösen sie leicht auf. Die Säure kuppelt mit Diazolösungen.

Durch Verbrennung und Schwefelbestimmung wurde die Richtigkeit der obenstehenden Formel begründet

0,2345 gr. Substanz gaben:
0,5018 gr. Kohlensäure und
0,0928 gr. Wasser.
0,1770 gr. Substanz gaben:
0,1635 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12} H_{10} N_2 SO_2$	Gefunden:
C = 58,54	58,37
H = 4,06	4,40
N = 11,38	
S = 13,01	12,70
O = 13,01	
100,00	

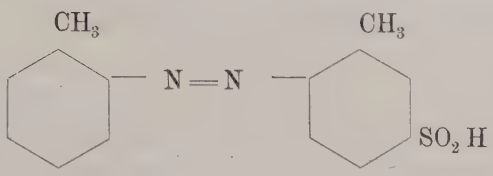
Das Barytsalz wurde ebenfalls analysiert:

0,1216 gr. Salz gaben:
0,0453 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden:
$\left(\begin{matrix} C_6 H_5 N \\ \| \\ C_6 H_4 N \\ SO_2 \end{matrix} \right) Ba_2$	21,89

Ba = 21,85.

Ortho Azotoluolsulfinsäure



aus ortho Amidoazotoluol. Als ich ortho Amidoazotoluol in schwefelsaurer Lösung diazotierte und die filtrierte Diazolösung der Sulfinsäure Reaction wie beim Diazobenzol beschrieben, unterwarf, entstand eine Rohsulfinsäure, und durch Darstellung und Zerlegung des Barytsalzes eine reine Azotoluolsulfinsäure, die der vorigen Azobenzolsulfinsäure zum Verwechseln ähnlich war und ebenfalls dieselben Eigenschaften zeigte. Sie löst sich wie die Azobenzolsulfinsäure in den gewöhnlichen Reagentien und krystallisiert aus heissem Wasser in grossen, weissen Blättchen.

Eine Schwefelbestimmung gab die Versicherung für obige Zusammensetzung

0,2020 gr. Substanz gaben 0,1701 $BaSO_4$

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{14} H_{14} N_2 SO_2$		
C	= 61,35	
H	= 5,11	
N	= 10,22	
S	= 11,66	11,57
O	= 11,66	
	100,00	

Das Barytsalz ist in Wasser ziemlich löslich.

Weitere Versuche.

Da die Nitrosulfinsäuren durch saure Reduction Amidothiophenole lieferten, (z. B. aus ortho Nitrosulfinsäure das ortho Amidothiophenol) und andererseits die ammoniakalische Reduction mit Schwefelwasserstoff harzige Körper bildete, so versuchte ich direct aus mono acetylierten Diaminen zu Amidosulfinsäuren zu gelangen. Als ich para Amidoacetanilit in schwefelsaurer Lösung diazotierte und das Filtrat der Sulfinsäure-Reaction unterwarf, konnte ich weder in dem Aether-Extract noch in der wässrigen Lösung Sulfinsäure nachweisen.

Ueber die Bildung von Binitrokresolen bei der Darstellung von Nitrotoluol im Grossen aus Reintoluol.

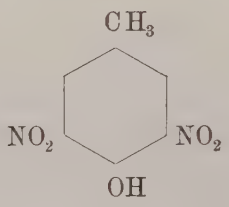
Für die Zwecke der Fabrikation von reinem Toluidin wird das technisch allerreinste Toluol, das innerhalb weniger Zehntel Grade siedet, mit einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure bei möglichst niederer Temperatur nitriert, die Abfallsäure von dem Nitrotoluol getrennt und das entstandene Roh Nitrotoluol nach dem Entfernen der Säure und des unangegriffenen Toluols mit starker Natronlauge gewaschen. Es bildet sich hierbei eine dunkle Abfalllauge, die einen schmutzig rotgelben Niederschlag absetzt. Durch Destillation mit Wasserdampf giebt sie das aufgelöste Nitrotoluol ab.

Durch die Freundlichkeit der Firma K. Oehler in Offenbach a/Main wurde ich in die Lage gesetzt, mich mit dieser Waschlauge, von der die genannte Firma mir ein Muster zur Verfügung stellte, wissenschaftlich zu beschäftigen.

Durch Destillation mit Wasserdämpfen konnte kein Nitrotoluol mehr abgetrieben werden. Zunächst wurde der Bodensatz in Angriff genommen. Denselben zerlegte ich durch Zugabe von überschüssiger Salzsäure. Es entstand eine gelbe Substanz, die sich leicht in heissem Alkohol löste und beim Erkalten prachtvolle, gelbe Krystalle ausschied. Diese wurden bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisiert, der bei 83° C lag.

Die Krystalle lösten sich in Alcalien, und zwar war das Kalisalz eine prachtvolle, rote, in Wasser ziemlich schwer sich mit gelber Farbe lösende Substanz.

Es war nunmehr erwiesen, dass ein Kresol vorlag und zwar stimmte dasselbe völlig mit dem von Martius und Wichelhaus (Berl. Berichte II pag. 207) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Para Toluidin 3,5 Dinitro para Kresol



überein.

Direct entsteht es auch durch Nitrieren von para Kresoläthylester in Eisessiglösung (Frische Annal. 224 pag. 139).

Von dem Reductionsproducte dem 3,5 Diamidopara Kresol ist nur der Aethylester beschrieben. Ich stellte daher durch saure Reduction mit Zinnchlorür das salzsaure Diamidopara Kresol rein dar. Es bildet aus starker Salzsäure krystallisierend, weisse Blättchen, die leicht grün werden.

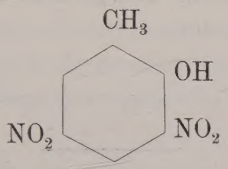
0,2115 gr. Substanz gaben 0,2848 Ag Cl

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_3 . CH_3(NH_2)_2\ 2\ HCl = 33{,}65$	$Cl = 33{,}30.$

Als ich die vom Bodensatz abgegossene klare Abfalllauge mit überschüssiger Salzsäure versetzte, konnte ich keine Ausscheidung beobachten.

Durch Destillation der Flüssigkeit mit Wasserdampf erhielt ich zuerst im vorgelegten Kolben eine kleine Menge eines gelben, unter Wasser untersinkenden Oeles. Das nachher in gelber Farbe übergehende Wasser nahm

jedoch die Hauptmasse des Oeles wieder in Lösung. Das Wasser und das Oel wurde daher mit Aether extrahiert und das Lösungsmittel verdunsten lassen. Der gelbe Rückstand mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigte den Schmelzpunkt 82° C. bis 83° C. Im Gegensatz zu dem vorigen Kresole bildete die neue Verbindung ein gelbes, in Wasser lösliches Kaliumsalz. Diese und andere Reactionen bewiesen, dass ein 3,5 Dinitro ortho Kresol vorlag



Dasselbe ist von Nölting und Salis (Berliner Berichte XIV 987 pag.) aus Nitro 2 Toluidin (CH_3 in 1) durch salpetrige Säure und Salpetersäure dargestellt worden.

Es ist also hier der merkwürdige und bislang an aromatischen Kohlenwasserstoffen noch nicht beobachtete Fall eingetreten, dass durch die Einwirkung von Salpetersäure eine Oxydation des in Ortho und Parastellung befindlichen Wasserstoffs zur Hydrooxylgruppe stattgefunden hat. Man kann einerseits annnehmen, dass zuerst aus dem Toluol durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure die Kresole 1:2 und 1:4 entstehen, die weiter die beständigen Binitroderivate bilden — andererseits kann auch zuerst die Bildung von 3:5 Dinitrotoluol vor sich gegangen sein, die dann leichter durch den oxydierenden Einfluss der Salpetersäure zu 4 oder 2 Kresole verwandelt werden. Dass die beiden Nitrogruppen in Meta-Stellung zu einander stehen ist sowohl bei der ersten wie bei der zweiten Annahme leicht verständlich.

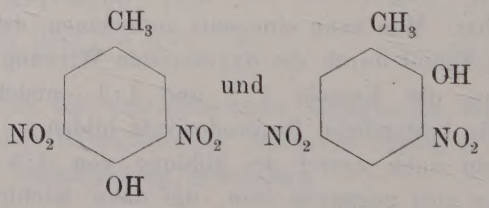
Auf 100 Kilo Toluol kommen nur wenige Gramm dieser Kresole.

In jüngster Zeit hat die technische Litteratur allerdings vereinzelte Fälle von Umwandlung des Wasserstoffs der aromatischen Verbindungen in die Hydrooxylgruppe verzeichnet, aber nur durch Anwendung des Ammoniumpersulfates in alcalischer Lösung. Nach einem, jedoch inzwischen zurückgenommenen Patente der chemischen Fabrik Schering D. R. P. 81297 wird Phenol durch dieses Agens in Hydrochinin übergeführt und Salicylsäure in Hydrochinoncarbonsäure.

Zusammenstellung

der Resultate der zweiten Arbeit.

Bei der Darstellung des Nitrotoluols aus Reintoluol im Grossen entstehen als Nebenproducte



Zusammenstellung

der Resultate der ersten Arbeit.

1. Ortho Nitrodiazobenzol in schwefelsaurer Lösung mit Kupferpulver und schwefliger Säure behandelt lieferte:

   ortho Nitrobenzolsulfinsäure
   ortho Nitrophenylhydrazinsulfit. Natriumsalz
   ortho Nitrobenzolnitrophenylsulfazid
   Nitrobenzol.

2. meta Nitrodiazobenzol. Dieser Reaction unterworfen ergab wesentlich meta Nitrobenzolnitrophenylsulfazid neben wenig Nitrobenzol.

3. meta Nitrobenzolnitrophenylsulfazid lässt sich partiell reducieren zu meta Nitrobenzolamidophenylsulfazid, einem Amin, welches man diazotieren kann und welches Azofarbstoffe liefert.

4. para Nitrodiazobenzol erleidet durch die Einwirkung von Kupfer und schwefliger Säure Veränderungen zu para Nitrobenzolsulfinsäure, para Nitrophenylhydrazinsulfit Natriumsalz und spurenweise zu para Nitrobenzolnitrophenylsulfazid und Nitrobenzol.

5. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf ortho und para Nitrophenylhydrazinsulfit-Natrium führt direct in saurer Lösung zum ortho und para Nitrodiazobenzolimid.

6. Ortho Nitro para diazotoluol, sich mit Kupfer und schwefliger Säure zersetzend, liefert die ortho Nitro para Toluolsulfinsäure.

7. Azodiazobenzol, der Sulfinsäure-Reaction unterworfen giebt eine Azosulfinsäure.

8. ortho Azodiazotoluol bildet hierbei die Azo toluolsulfinsäure.